(21) Appl. No. 63.109601 (22) 25.5.1989 (19) JP (71) RICOH CO LTD (72) YOSHIHIKO HOTTA(1) (51) Int. Cl². B41M5/18

as a main constituent an organic low molecular weight substance dispersed in a resin matrix and having a transparency reversibly varied depending on temperature, an PURPOSE: To contrive higher surface uniformity and make it possible to form images with high contrast, by sequentially providing a thermal recording layer comprising intermediate layer comprising a resin as a main constituent, and an overcoat layer comprising a heat-resistant resin as a main constituent.

ent a polyamide resin resistant to organic solvent, whereas an overcoat layer comprises a urethane, epoxy or other similar resin hardened by heat, UV rays, electron rays the molecule thereof, for example, a higher fatty acid such as behenic acid and oleic used is preferably about 1.0.5-1.16. An intermediate layer comprises as a main constituor the like or comprises a high softening point material such as a fluororesin and CONSTITUTION: A resin matrix used for a thermal recording layer may be, for example, a polyvinyl chloride, a polyester or a silicone resin. An organic low molecular weight substance used in the recording layer is a compound having a melting point of acid, or a higher fatty acid ester such as methyl stearate and tetradecyl stearate. The weight ratio of the organic low molecular weight substance to the resin matrix 30~200°C and containing at least one of oxygen, nitrogen, sulfur and a halogen ir a silicone resin.

爾日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

平1-133781 ⑫ 公 開 特 許 公 報(A)

(5) Int Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

個公開 平成1年(1989)5月25日

B 41 M 5/18

101

A - 6956 - 2H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

図発明の名称

可逆性感熱記錄材料

②特 願 昭63-109601

願 昭63(1988)5月2日 御出

優先権主張

砂昭62(1987)8月31日砂日本(JP)砂特願 昭62-215373

79発 明 老 B 吉 彦 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

堀 敬 司 明 者 久 保 勿発

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 の出願 人

砂代 理 人

弁理士 佐田 守雄

外1名

1. 発明の名称

可逆性感热記錄材料

- 2. 特許請求の範囲
 - 1. 支持体上に(i)樹脂母材とこの樹脂母材中 に分散された有機低分子物質を主成分として なり、温度に依存して透明度が可逆的に変化 する感熱層、(ii)機能を主成分とする中間層 及び(※)耐熱性樹脂を主成分とするオーパー コート層を順次設けたことを特徴とする可逆 性感熟記錄材料。
- 2. 前記中間層がポリアミド樹脂を主成分とす る請求項1記載の可逆性感熟記録材料。
- 3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は温度による感熱体の可逆的な透明度 変化を利用して記録及び消去を行なう可逆性感 熟記録材料に関する。

従来技術

可逆的な記録及び消去が可能な感熟記録材料

として支持体上にポリエステル等の樹脂中に高 級アルコール、高級脂肪酸等の有機低分子物質 を分散した感熱層を設けたものが、例えば特開 昭54-119377号、同55-154198号等で知られて いる。この種の記録材料による記録、即ち画像 形成及び消去は感熱層の温度による透明度変化 を利用したものである。

しかし従来の可逆性感熟記録材料においては **表面をサーマルヘッド等で加熱して画像形成す** る際、これら加熱手段との摩擦が大きいため、 充分な密着が得られず、このため熟慮度が低下 したり、表面に凹凸ができたりする結果、鮮明 な画像を形成することは困難であった。

そこで本発明者らは特顧昭62-55650号及び 特顧昭62-152550号においてシリコーン機脂. シリコーンゴム及びポリシロキサングラフトポ リマーのオーバーコート層を設けて表面の摩擦 を小さくした可逆性感熱記録材料を提案したが、 前者は威熱層との接着性が未だ不充分で、機械 的な刺激を繰り返し与えると、剥がれてしまい、 画像劣化を生じるという問題があった。

一方、後者は前者より感熱層との接着性はかなり改善され、同一部で画像の形成と消去を繰り返す際には問題は少ないが、別の部分を連続してサーマルヘッド等で印字するとオーパーコート層の一部がとれてサーマルヘッドに付着して、ついには画像が形成し難くなる欠点があった。

又、 従来の可逆性感熱記録材料においては表面をサーマルヘッド等で加熱して画像形成する
原、 印加エネルギーが大きい場合や、 ブラ感熱 歴が大きには、 サーマルヘッド 底 感熱 できない 大変 面が粘着し、 均一な 面像 が形成 を 形成 ない でで 表面が粘着し、 均一な 面像 が形成 を 形成 ない で で 表面が あった。 更に 又、 中間 層を 形成 ない せ で で で の まが あった。 使用する と、 使用する と、 で の と で で と で で と で は 感熱 層 中に 没 み 込 み 、 表面 に よって は 感熱 層 中に 没 み 込 み 、 あった。 ほ 明性を 低下させる という 欠点 が あった。 目

本発明は従来の欠点を克服し、サーマルヘッ

- 3 -

物質の粒子は有機低分子物質の大きな粒子で構成されており、片側から入射した光は散乱見見なることなく。反対側に透過するため透明に見れる。又、白濁の場合には有機低分子物質の粒組な結晶がいるとなる。は、個々の結晶の結晶がいるといるによって構成され、個々の結晶の射動がいたがある。

次に本発明の熱による透明度の変化を図面で 説明する。

第1回において、 機脂母材と、この樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分とする感熱体は例えばて。以下の常温で白褐不透明状態にある。これをT1~T.間の温度に加熱すると透明になり、この状態で再びT。以下の常温に及しても透明のままである。これは温度T、~T.間から温度T。以下にいたるまでに有機はよって、質が半溶融状態を経て多結晶から単に、ない、以下の発音を発展が必要が必要を発展して、

ド等の加熱により画像形成する際に連続して印字しても画像の劣化が少なく、表面の均一性が向上し、コントラストの高い画像を形成できる可逆性感熱記録材料を提供することを目的とする。

構 成

本発明者等は前記目的を達成するために鋭意 研究した結果、支持体上に(i)樹脂母材とこの 樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成 分としてなる温度に依存して透明度が可逆的に 変化する感熱層、(ii)樹脂を主成分とする中間 層及び(ii)耐熱性樹脂を主成分とするオーバー コート層を順次設けたことを特徴とする可逆性 感熱記録材料を提供することによって前記目的 が達成できることを見出した。

本発明の好ましい実施像様は、特に中間層がポリアミド樹脂を主成分としてなる。

本発明における透明状態と白褐不透明状態の 違いは次のように推測される。すなわち、透明 の場合には樹脂母材中に分散された有機低分子

- 4 -

T,以上の温度に加熱すると、最大透明度と最大不透明度との中間の半透明状態になる。次にこの温度を下げて行くと、再び透明状態をとることなく、最初の白濁不透明状態に戻る。

これは温度T,以上で有機低分子物質が溶融 後冷却されることにより多結晶が折出するため であると考えられる。なお、この不透明状態の ものをT。~T.間の温度に加熱した後、常温、 即ち、T。以下の温度に冷却した場合には透明 と不透明との間の状態をとることができる。ま た前記、常温で透明になったものも再びT。以 上の温度に加熱し、常温に戻せば、再び白濁不 透明状態に戻る。即ち常温で不透明及び透明の 両形態及びその中間状態をとることができる。

従って熱を選択的に与えることにより感熱体を選択的に加熱し、透明地に白褐画像、白褐地に透明画像を形成することができ、その変化は何回も繰り返すことが可能である。

そして、このような感熱体の背面に着色シートを配置すれば、白地に着色シートの色の画像

または着色シートの色の地に白地の画像を形成することができる。また、オーバーヘッドプロジェクターのように、この感熟記録体を投写すれば白濁部は暗部になり、透明部は光で透過しスクリーン上では明部となる。

このオーバーコート層に用いられる樹脂としては耐熱性とサーマルヘッドに対するすべり性

- 7 -

合して塗布後に硬化させ、耐熱性にしてもよい。

必然 暦形成用の溶媒としては、有機低分子物質及び樹脂母材の種類によって各種のものを用いることが可能である。例えばテトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素、エタノール、トルエン、ペンゼン等の有機溶剤が挙げられる。

なお、こうして形成される感熱層においては、 有機低分子物質は樹脂母材中に微粒子として分 散状態で存在する。

窓熱層に使用される樹脂母材は有機低分子物 質を均一に分散保持した皮膜又はシートを形成 すると共に、最大透明時の透明度に影響を与え る材料である。このため樹脂母材は透明性が良 く、機械的に安定で、且つ成膜性の良い樹脂が 好ましい。このような樹脂としてはポリ塩化ビニル ニル;塩化ビニル~酢酸ビニル共重合体、塩化 ビニル~酢酸ビニルフルコール共重合 を兼ね錯えたものが良い。

本発明の可逆性感熱記録材料を作るには一般には下記方法により支持体上に感熱層を形成後、中間層、オーバーコート層を形成する方法が採用されるが、下記の(1)の工程では特に支持体を用いずに、感熱層材料を通常の成膜法によって自己支持性の感熱シートとしてもよい。

- (1) 樹脂母材及び有機低分子物質を溶解した溶 液、又は樹脂母材の溶液(溶剤としては有機 低分子物質を溶解しないものを用いる)に有 機低分子物質を微粒子状に分散してなる分散 被を、プラスチックフィルム、ガラス板、金 風板等の支持体上に塗布乾燥して感熱層を形 成する。
- (2) その上に中間層として望ましい樹脂を溶解 または分散した液を塗布乾燥して中間層を形 成する。
- (3) 更にその上に耐熱性樹脂を溶解または分散 した液を塗布乾燥してオーバーコート層を形 成する。なお、硬化剤、架構剤、触媒等を混

- 8 -

体、塩化ビニル~酢酸ビニル~マレイン酸共生合体、塩化ビニル~アクリレート共低合体等の塩化ビニル系共進合体;ポリ塩化ビニリデン~塩化ビニル共取合体等の塩化ビニリデン~フリロニトリル共取合体等のポリアクリロニトリアン系共取合体;ポリエステル;ポリアクリレート~メタクリレート・メタクリレート・サリコーン樹脂等が挙げられる。これらは単独で求いは2種以上混合して使用される。

一方、有機低分子物質は第1図の温度下。~ 下。を選定することに応じて適宜選択すればよ いが、融点30~200で、特に50~150で程度のも のが好ましい。このような有機低分子物質とし てはアルカノール;アルカンジオール;ハロゲ ンアルカノールまたはハロゲンアルカンジオー ル;アルキルアミン;アルカン;アルケン;ア ルキン;ハロゲンアルカン;ハロゲンアルケン、 ハロゲンアルキン;シクロアルカン;シクロア ルケン;シクロアルキン;飽和または不飽和モ

ノまたはジカルボン酸またはこれらのエステル、 アミド、またはアンモニウム塩;飽和または不 飽和ハロゲン脂肪酸またはこれらのエステル、 アミド、またはアンモニウム塩;アリルカルポ ン酸またはそれらのエステル、アミドまたはア ンモニウム塩;ハロゲンアリルカルボン酸また はそれらのエステル、アミド、またはアンモニ ウム塩(チオアルコール:チオカルポン酸また はそれらのエステル、アミン、またはアンモニ ウム塩;チオアルコールのカルボン船エステル 等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上 復合して使用される。 これらの化合物の炭素数 は10~60、好ましくは10~38、特に10~30が好 ましい。エステル中のアルコール基部分は飽和 していても飽和していなくてもよく、またハロ ゲン匠換されていてもよい。いずれにしても有 機低分子物質は分子中に散煮、窒素、破費及び ハロゲンの少なくとも1種、例えば一OH。-COOH, -CONH, -COOR, -NH-, - N H₁, - S - , - S - S - , - O - , A U

- 11 -

CH_x - CH_x - COO (CH_x)_x - CH - CH_x - CH_y

CH_x - CH_x - COO (CH_x)_x - CH - CH_x - CH_y

CH_x - CH_x - COO (CH_x)_x - CH - CH_x - CH_y

CH_y

CH2 - CH2 - OCOC2 # H2 +

CH₂ · CH₂ · COO (CH₂)₂ · CH · CH₃ ·

等のエーテル又はチオエーテル等がある。

なお感熱層中の有機低分子物質と樹脂母材との割合は重量比で1:0.5~1:16程度が好ましい。樹脂母材の比率がこれ以下になると、有機低分子物質を樹脂母材中に保持した腰を形成することが困難となり、一方、これ以上になる

ゲン等を含む化合物であることが好ましい。

更に具体的にはこれら化合物にはラウリン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、ベンタデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸等の高級脂肪酸;ステアリン酸オクタデシル、ステアリン酸オクタデシル、パルミチン酸テトラデシル、パルミチン酸テトラデシル、ペン酸ドコシル等の高級脂肪酸のエステル:

CH2 - CH2 - COO (CH2) 22 - CH - CH2 - CH3

CH2 - CH2 - COO (CH2) 22 - CH - CH2 - CH3

CH3

CH4

- 12 -

と、有機低分子物質の量が少ないため、不透明 化が困難となる。

感熱剤の厚さは一般に 1 ~30 μ m であるが、 脂肪酸の量を増加させると白色皮を増すことが できる。

支持基体の材料については従来公知のものを 用いることができる。 例えば、各種プラスチッ クやガラス、金属などで厚さは用途により任意 に選択できる。

本発明の接着層としての機能を兼ね備えた中間層に用いられる樹脂としては略熱層中の樹脂母材及びオーバーコート層の樹脂と接着性の良いことが望ましい。

例えば感熱層中の樹脂母材として挙げたものの他に下記のような各種の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂が使用可能である。

具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、飽和ポリエステル樹脂、エポキシテル樹脂、エポキシ

樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート、ポ^{*} リアミド等が挙げられる。

本発明の破熱層中の有機低分子物質や機能は有機箱剤やモノマーによって溶解又は膨潤しるいので、感熱層を有機溶剤やモノマーから保密剤であるために中間層として特に有機溶剤に強いポリアミド樹脂を主成分とすることは特に望まがはアミド装でアルキレン基が結合されたものが多数集まってできた線状合成高分子物質であってナイロンで代表される。

ナイロンには、ナイロンm-n (mはジアミン、nは二塩基酸のそれぞれの炭素原子数))とナイロンn (nはω-アミノ酸、またはラクタムの炭素原子数)の二つのタイプがあって、前者のタイプで工業的規模で生産されているものにナイロン6-6 (ポリヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合体)、サイロン6-10 (ポリヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合体)、後者にはナイロン6 (ポリ

- 15 -

る超高重合度ナイロン、非結晶性にした透明ナイロン、結晶核剤を添加した微結晶性ナイロン 等が挙げられる。

さらに、これらをメラミン、エポキシ等と架 構させ、耐熱性、耐凝性を向上させることも可 能である。

また、中間層は必要に応じてこれらの樹脂を2種以上混合することや、他の樹脂とブレンドすることも可能である。中間層の厚みは0.1 - 5μα、好ましくは0.3 - 3μαが良い。これより薄いと層として形成できにくく、これより厚いと感熱層の熱感度が下がる。

本発明のオーバーコート層に用いられる耐熱性機器としてはウレタン系、エポキシ系、オルガノポリシロキサン系、多官能アクリレート系、メラミン樹脂系などの機脂を熱硬化、紫外線硬化または電子線硬化したものや、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、ポリカーポネート等の軟化点の高いものが用いられる。

また、中間層、オーバーコート層は、必要に

カプラミド、ε-カプロラクタムの開環重合体)、 ナイロン11 (ポリウンデカナミド、ω-アミノ ウンデカン酸の縮重合体)、ナイロン12 (ラウ リンラクタムの開環重合体)などがある。

そのほか、共重合ナイロン、ナイロンを化学 的に変性したもの、特殊な添加物を加えたもの 等が挙げられる。

共宜合ナイロンとしては6/6-6/6-10の三次元 重合体が代表的であるが、6/6-6/ビス(4-アミ ノシクロヘキシル)メタン-6の共重合体や一部 に11、12あるいはその他のナイロンを共重合さ せたものもある。

変性ナイロンとしてはN-アルコキシメチル変性ナイロン(タイプ8ナイロン)が挙げられる。

これらの共重合ナイロン、変性ナイロンは、 メタノール、エタノール、あるいは、これらと トリクレンなどの塩素化炭化水素との混合液に 溶解するためアルコール可溶性ナイロンとも呼ばれる。

また、他にリン酸系の触媒を添加して合成す

- 16 -

応じて、これらの樹脂を2種以上混合すること も可能である。

オーバーコート層の厚みは0.1~10μm、好ましくは0.3~5μmが良い。これより薄いと層として形成できにくく、これより厚いと感熱層の熱感度が下がる。

以下に本発明を実施例により説明する。なお、「部」及び「%」はいずれも重量基準である。 実施例1

75µm厚のポリエステルフィルム上に

 ベヘン酸
 4部

 ステアリルステアレート
 1部

 塩化ビニル~酢酸ビニル共宜合体
 13部

 (UCC社製VYHH)

テトラヒドロフラン 82部

よりなる溶液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥して15μm厚の膨熱層を設けた。

その上に

塩化ビニル〜酢酸ビニル共**混合体** 10部 (UCC社製VYHH) メチルエチルケトン 45部 トルエン

45.58

よりなる組成物を均一に溶解した後、ワイヤー バーで途布し加熱乾燥して 1 μ m 厚の接着層と しての中間層を設けた。

更にその上に

ポリシロキサングラフトポリマー (日本触媒化学工衆(株)製 R-41)

25部

硬化剂 (周上用)

0.2部

ジオキサン

5部

よりなる組成物を均一に溶解した後、ワイヤー パーで塗布し、加熱乾燥して0.5μm厚のオー パーコート層を設け、その後65℃に再加熱する ことにより、透明な可逆性感熱記録材料を作っ た。

実施例2

ステアリルステアレート1部の代りにアジピン酸ジ-2-エチルヘキシル2部を用いた他は実施例1と同様にして10μm厚の感熱層を設けたその上に実施例1と同様にして中間層及びオーバーコート層を設け、その後90℃に再加熱することにより白濁不透明な可逆性感熱記録材料

- 19 -

けず感熱層のみの透明な可逆性感熱記録材料を 作成した。

比較例2

中間層を設けない以外は実施例1と同様にして透明な可逆性感熱記録材料を作成した。

比較例3

中間層を設けない以外は実施例4と同様にして透明な可逆性感熱記録材料を作成した。

次に以上のようにして作成した可逆性感熱記録材料を6ドット/mmの薄膜サーマルヘッドを用いて0.5mJ/ドットで画像形成を行ない、実施例1,3,4,5、比較例1,2,3は透明地に白褐画像、実施例2は白褐地に透明画像を形成した。

これを**恩色紙上に置きマクベス濃度計RD 514** で反射濃度を測定した。

さらに画像を連続してIOm 印字したときの濃度を測定した。

を作った。

実施例3

接着層の樹脂をポリカーボネートとし厚さを 0.5 μmとする以外は実施例1と同様にして透明な可逆性趨熱記録材料を作った。

実施例4

オーバーコート圏の強布液をパーフルオロアルキルアクリレート樹脂溶液(ダイキン工業(株)製,10%イソプロピルアルコール溶液、FS-107)とする以外は実施例1と開様にして透明な可逆性感熱記録材料を作った。

実施例5

オーバーコート層の塗布液をエポキシアクリレート系紫外線硬化樹脂(ユニディックC7ー127:大日本インキ(株)製)とし厚みを2μmにし、塗布乾燥後紫外線を3秒間照射する以外は実施例1と同様にして透明な可逆性感熱記録材料を作った。

比較例1

実施例1の中間層及びオーバーコート層を設

- 20 -

	非函象部機度	画像部濃度 (初期)	西像部濃度 (10m印字段)
実施例1	1.40	0.49	0.53
実施例2	0.47	1.28	1.22
夹炮例3	1.39	0.47	0.52
夹施例4	1.40	0.53	0.55
実施例 5	1.37	0.51	0.58
比較例1	1.38	0.82	0,93
比較例 2	1.42	0.47	1.12
比較例3	1.35	0.52	1.10

上記結果からわかるように、比較例1では初期の段階から目的とする函像濃度が得られず、 比較例2及び比較例3では初期の画像濃度は良好であるものの劣化が著しい。

実施例6

75 µ m 厚のポリエステルフィルム上に

ペヘン酸

8部

ステアリルステアレート

2部

フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)

塩化ビニル~酢酸ビニル共重合体 25部 (UCC社製VYHH)

テトラヒドロフラン

200部

3部

よりなる溶液をワイヤーバーで強布し、加熱乾燥して15μm厚の感熱層を設けた。

そのとに

変性ナイロン (東レ社製CM8000) 10部 メチルアルコール 90部

よりなる溶液をワイヤーパーで塗布し加熱乾燥 して 2 μm厚の中間層を設けた。

更にその上に

ウレタンアクリレ-ト系紫外線硬化樹脂 10部 (大日本インキ化学社製ユニディックC7-157)

トルエン

10部

よりなる溶液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥後、80 W / cmの紫外線ランプで紫外線を5秒間照射して5 μ m 厚のオーバーコート層を設けた。その後65 ℃に再加熱することにより、透明な可逆性感熱記録材料を作成した。 実施例 7

- 23 -

バーで強布し、加熱乾燥して1μm厚のオーバ ーコート層を設け、その後65℃に再加熱するこ とにより、透明な可逆性感熱記録材料を作成し た。

比較例4 - 6

中間層を設けない以外は実施例6 - 8と同様 にして透明な可逆性感熱記録材料を作成した。

次に以上のようにして作成した可逆性感熱記録材料をサーマルヘッドで0.5mJ/ドットのエネルギーで白濁画像を形成した。画像部と非画像部の光透過率(550μm)を測定し、その結果を下表に示す。

		光透	過率
		<u>画像部</u>	非画像部
実 施 例	6	8 \$	79 %
英施 例	7	9 \$	81 \$
実施例	8	7 %	78 🕱
比較例	4 '	8 %	62 🕱
比較例	5	8 %	63 \$
比較例	6	7 \$	58 ≴

中間層の樹脂として変性ナイロン(取り社製C M 4000)を用い、0.5μm厚の層を設け、オーバーコート層の樹脂としてウレタンアクリレート系常外線硬化樹脂(大日本インキ化学社製ユニディック17-824-9)を用い、溶剤を酢酸プチルとし、2μm厚の層を設けた他は実施例6と同じ方法で透明な可逆性感熱記録材料を作成した。

実施例 8

実施例6と扇様に感熱層を設けた後、

変性ナイロン (東レ社製KTE8302)

10部

硬化促進剤 (東レ社製P2)

0.1部

メチルアルコール

90部

よりなる溶液をワイヤーバーで塗布し加熱乾燥 硬化して1μm厚の中間層を設けた。

更にその上に

アクリル-シリコーングラフトポリマー 25部 (日本触媒化学工業社製 R-41)

硬化剂(同上用)

0,2部

メチルエチルケトン

5部

よりなる組成物を均一に溶解した後、ワイヤー

- 24 -

本発明の可逆性感熱記録材料は以上のように中間層を設けたので層間の接着性が良くなり、 連続印字しても画像の劣化が少なく、オーバー コート層に硬い膜を形成するためにモノマー等 を用いても表面の均一性が向上し、コントラス トの高い画像を形成できるという利点を有して いる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の可逆性感熱記録材料の記録 及び消去原理の説明図である。

> 特 許 出 願 人 株式会社 リ コ ー 代理人 弁理士 佐 田 守 雄 外1名



第1図

